

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07033547 A**

(43) Date of publication of application: **03 . 02 . 95**

(51) Int. Cl

C04B 38/00

(21) Application number: **05175065**

(71) Applicant: **IDEMITSU MATERIAL KK**

(22) Date of filing: **15 . 07 . 93**

(72) Inventor: **WADA TORU**

(54) PRODUCTION OF POROUS SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

(57) Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain porous silicon carbide sintered compact having high density and strength and excellent in thermal conductivity by subjecting a mixture consisting of silicon carbide and carbon particles to plasma discharge sintering to provide a silicon carbide sintered compact and subjecting the sintered compact to heat treatment in an oxidation atmosphere.

CONSTITUTION: A mixture consisting of 20-90vol%

silicon carbide and 80-10vol% carbon particles is used as a raw material and this mixture is subjected to plasma discharge sintering to prepare a silicon carbide sintered compact. Then, this silicon carbide sintered compact is subjected to heat treatment in an oxidation atmosphere. The plasma discharge sintering is normally carried out under conditions of 1600-2300°C temperature and 50-500kgf/cm² pressure. The heat treatment in the oxidation atmosphere is preferably carried out at 650-750°C for 2-7hr.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-33547

(43)公開日 平成7年(1995)2月3日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 38/00

識別記号 庁内整理番号
3 0 4 Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-175065

(22)出願日 平成5年(1993)7月15日

(71)出願人 593065257

出光マテリアル株式会社

東京都中央区銀座4丁目12番18号 日章興産ビル

(72)発明者 和田 勲

千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光マテリアル株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高密度で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができるように製造方法を開発すること。

【構成】 (A) 炭化ケイ素及び(B)カーボン粒子からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理する多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 炭化ケイ素20～90容量%及び(B) カーボン粒子80～10容量%からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、次いで、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項2】 プラズマ放電焼結を、温度1,600～2,300℃及び圧力50～500kgf/cm²の条件で行うことを特徴とする請求項1記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。詳しくは、高密度で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、セラミックス製多孔質構造材が、例えば、自動車の排ガスフィルター、触媒担体あるいは溶融金属用フィルター等に広く用いられるようになってきた。従来、このような用途に供される多孔質構造材は、複雑な製造工程を経て製造されており、その物性を制御するのが非常に困難であり、構造材料として、十分満足し得るもののが得られないのが実情である。そして、炭化ケイ素は、共有結合性化合物であると共に、難焼結性物質であって、焼結するのが非常に難しいという問題がある。このような炭化ケイ素を原料として、多孔質な焼結体を製造するには、従来、例えば、特開昭55-71659号公報には、有機質多孔体の骨格面に炭化ケイ素質のスラリーを付着させた後、乾燥、焼成する方法が開示されている。ここに開示されている技術では、組織の結合力が弱く、強度が低いという問題がある。また、特開平4-12072号公報には、含炭素質を被覆した炭化ケイ素ウイスカーにホウ素を混合し、焼成する方法が開示されている。ここに開示されている技術では、粉末の処理、混合工程が複雑で、生産を考えるならば、より簡便な工程が望まれる。そして、このような炭化ケイ素を原料として焼結するには、通常は、焼結助剤を添加してその高密度化を促進し、焼結密度の向上を図ることが行われている。この高密度化を促進するための焼結助剤としては、通常、例えば、B, C, Al, Be, Ti等が用いられている。ところが、これらの焼結助剤は、焼結体特性には、負の因子として働くものである。したがって、焼結助剤を添加して得られる炭化ケイ素焼結体は、この焼結助剤の影響によって炭化ケイ素本来の特性が十分に引き出されていないのが実情である。さらに、従来、焼結にあたっては、ホットプレス法(HP法)や熱間等方加压

法(HIP法)等によって焼結されているが、焼結に長時間を要し、多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができなかつた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は、上記の状況に鑑み、高密度で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法について、鋭意研究を重ねた。その結果、カーボン粒子を含ませ、プラズマ放電焼結によって得られる炭化ケイ素焼結体を熱処理することによって、焼結助剤を用いることなく、製造工程を簡略化して、目的とする多孔質炭化ケイ素焼結体が効率的に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) 炭化ケイ素20～90容量%及び(B) カーボン粒子80～10容量%からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、次いで、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供するものである。

【0004】 本発明において、多孔質炭化ケイ素焼結体を製造するにあたり、原料としては、(A) 成分の炭化ケイ素及び(B) カーボン粒子からなる混合物が用いられる。ここで、(A) 成分の炭化ケイ素は、 α 型あるいは β 型のいずれであってもよい。また、これらの炭化ケイ素の形状は、粉末状またはウイスカー状である。炭化ケイ素として、粉末を用いる場合、通常、粒径0.5～100μm、特に0.7～10μmの炭化ケイ素粉末が好適である。また、ウイスカーを用いる場合、通常、径0.1～3μm、アスペクト比5～30の炭化ケイ素ウイスカーが好適である。一方、(B) 成分のカーボン粒子は、様々なものがある。例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック、グラファイト粉末あるいはコークス微粉などが挙げられる。これらの中では、特に、カーボンブラックが好適に用いられる。この好適なカーボンブラックとしては、通常、粒径0.1～100μmであるが、所望される多孔質焼結体によって、それぞれに適した粒径のものを選定すればよい。この(B) 成分のカーボン粒子は、

(A) 成分の炭化ケイ素と混合し原料として用いられるが、プラズマ放電焼結によって得られる焼結体を熱処理する際、燃焼、焼失し、焼結体中に気孔部を形成する機能を果たし、多孔質焼結体を得ることができるのである。

【0005】 本発明において、前記(A) 成分の炭化ケイ素及び(B) 成分のカーボン粒子からなる混合物は、それぞれの成分が、(A) 成分である炭化ケイ素20～90容量%、好ましくは30～80容量%及び(B) 成分であるカーボン粒子80～10容量%、好ましくは70～20容量%の割合で配合され、原料として供される。上記成分(A) 及び(B) を混合するにあたって、

(A) 成分の炭化ケイ素及び (B) 成分のカーボン粒子は、それぞれそのままで用いてよい。しかし、炭化ケイ素粉末の場合、共粉碎・混合で微粉化することによって、気孔部が均一に分散した焼結体を得ることができる。より緻密な焼結体を得るのに効果的な共粉碎・混合は、混合と粉碎を同時にを行うことができる。この共粉碎・混合にあたっては、混合・粉碎を同時に進行させることによって原料粉末の均一混合化及び粒子径をさらに小さくすることができる。

【0006】この共粉碎・混合は、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機等の混合と粉碎を同時に手段によって行うことができる。これらの手段のなかでは、ボールミル、特に、落下式ではなく遊星型強力ボールミルを使用することが好ましい。また、混合時の状態は、乾式あるいは湿式のいずれでもよく、例えば、湿式で行う場合には、混合助剤としては、エタノールやブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ケトンなどの各種の溶媒やカルボン酸などを用いて行うことができる。これらの混合助剤は、通常、1～5ミリリットル/g一パウダーの割合で用いられる。上記共粉碎・混合の混合力や混合時間は、粉碎・混合後の粉末原料の平均粒径が0.1～50μm、好ましくは0.1～10μm程度となるように設定することが望ましい。この共粉碎・混合は、通常、1～20mmφのボールを50～300個を用い、200～1,600rpm、10分～100時間で行われる。この共粉碎・混合操作は、(A) 成分として、炭化ケイ素粉末及び(B) 成分として、カーボン粒子からなる混合物にも適用することができ、気孔径が小さく、緻密な多孔質焼結体を得るのに効果的である。

【0007】本発明において、前記成分(A)の炭化ケイ素及び(B)のカーボン粒子を混合するには、それぞれそのまままで、あるいは(A)成分の炭化ケイ素として、炭化ケイ素粉末を用いる場合には、前記のように共粉碎・混合した後、例えば、エタノール、エチレングリコール、アセトン、水等を分散媒として、湿式ボールミルを用いて混合すればよい。また、(A)成分の炭化ケイ素として、炭化ケイ素粉末を用いる場合には、(B)成分のカーボン粒子と混合して、前記の共粉碎・混合によって混合してもよい。この場合、気孔径が小さく、緻密な多孔性焼結体を得ることができる。このようにして得られる(A)成分の炭化ケイ素と(B)のカーボン粒子からなる混合物は、通常は、プラズマ放電焼結するに先立って成形することが望ましい。ここで、前記成分(A)及び(B)からなる混合物を原料として、成形するには、常圧あるいは加圧下、例えば、簡易加圧機で成形したり、あるいは冷間等方加圧成形(CIP成形)等の加圧手段により所望の形状に加圧成形することができる。この加圧成形において、CIP成形の場合には、必要に応じてポリビニルアルコール等のバインダー成分を添加して行うことができる。そして、CIP成形時の压

力は、原料粉末の粒径によって異なるが、通常は1～20ton/cm²、好ましくは2～10ton/cm²で、1～60分間で成形される。

【0008】次いで、本発明の製造方法では、前記のようにして成形して得られる成形体をプラズマ放電焼結することによって炭化ケイ素焼結体を製造する。なお、本発明においては、上記の成形工程を経ることなく、前記成分(A)及び(B)からなる混合物をプラズマ放電焼結用の反応器内に装入し、プラズマ放電焼結し、炭化ケイ素焼結体を製造することもできる。この場合、成形工程を省略することができるので、成形の手間を省け、プラズマ放電焼結処理によって成形と焼結を同時にを行い、より効率的に炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0009】このプラズマ放電焼結処理は、前記の成形体もしくは成分(A)及び(B)からなる混合物をプラズマ放電焼結用反応器に装入し、加圧下、還元性雰囲気の水素ガスや不活性ガス中、例えば、アルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の雰囲気下あるいは真空中で行われる。その焼結温度は、所望される焼結体により適宜選択されるが、通常は1,600～2,300℃、好ましくは1,800～2,000℃の範囲をピーク温度として選定される。かかる焼結ピーク温度に到達した後、該温度に所定時間保持して、反応器内で焼結することにより、炭化ケイ素焼結体を得ることができる。そして、焼結にあたって、圧力は、50～500kgf/cm²、好ましくは、200～400kgf/cm²で焼結される。このプラズマ放電焼結処理では、電極を粉体に接触させ、粒子間の放電を利用して、従来のホットプレス法に比べて焼結時間を短縮することができ、大体3～10分間程度で効率よく、品質に優れた炭化ケイ素焼結体を得ることができる。このようなプラズマ放電焼結は、電気エネルギーによって、炭化ケイ素の表面エネルギーが高められることによって、焼結助剤なしで、かつ従来法(2,000～2,200℃)に比べて低い温度(1,900℃)で炭化ケイ素を焼結することができる。

【0010】本発明では、前記のように成形体もしくは(A)成分の酸化ケイ素及び(B)成分の混合物をプラズマ放電焼結用反応器に装入し、プラズマ放電焼結するが、該反応器としては、例えば、図1に示すようなPAS(Plazma Activated Sintering)装置やSPS(Spark Plazma Sintering)装置を用いることができる。上記のPAS装置やSPS装置では、装置を構成する超硬又はカーボンダイスに、成形体あるいは(A)及び(B)の混合物を装入し、プラズマ放電焼結することによって短時間で効率よく炭化ケイ素焼結体を製造することができる。このようにプラズマ放電焼結することによって、焼結時間は、10分前後と、従来法に比べて焼結時間を大幅に短縮することができ、生産性を向上させることができ、効率よく炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0011】本発明では、前記のようにして得られる炭

化ケイ素焼結体は、酸化雰囲気中で熱処理することによって、多孔質炭化ケイ素焼結体を得ることができる。ここで、炭化ケイ素焼結体を熱処理するには、通常、酸化雰囲気中、温度600～800、好ましくは650～750°Cの範囲で、2～7時間の条件で行われる。ここで、熱処理する酸化雰囲気としては、通常、大気雰囲気でよく、あるいは酸素もしくは酸素含有ガスを強制的に供給した酸化雰囲気であってもよい。この熱処理によって、炭化ケイ素焼結体中に含まれる(B)成分のカーボン粒子が、燃焼、焼失し、焼結体中に気孔部が形成され、多孔質炭化ケイ素焼結体を得ることができる。このようにして得られる多孔質焼結体には、通常、気孔径0.1～100μm、空隙率10～80%の気孔部が形成される。本発明の多孔質炭化ケイ素焼結体は、(B)成分のカーボン粒子の焼失によって多孔質焼結体になるので、カーボン粒子の粒子径あるいはその配合割合などを変えることによって、気孔径や空隙率を制御することができる。また、(A)成分の炭化ケイ素として、炭化ケイ素ウイスカーを用いたり、あるいは炭化ケイ素粉末を混合・粉碎して微粉化することによって、性質の異なる多孔質炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0012】

【実施例】更に、本発明を実施例及び比較例により、詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例1

市販のβ型炭化ケイ素粉末(SiC:平均粒径1.0μm)とカーボンブラック(C:平均粒径0.8μm)とをSiC/C=90/10(容量%)の割合で混合し、エタノールを分散媒とし、湿式ボールミルを用いて12時間混合してスラリーを調製した。その後、ボールを取り出し、孔径0.45μmのフィルターで濾過し、簡易加圧機で仮成形し仮成形体を作製した。仮成形体は、エタノールが十分に蒸発するまで乾燥させ、プラズマ放電焼結用の成形体とした。得られた成形体は、下記の条件でプラズマ放電焼結を行った。

プラズマ放電焼結条件

焼結ダイス: 黒鉛ダイス, 焼結雰囲気: アルゴンガス中

焼結温度: 1,900°C, 焼結圧力: 300kgf/cm²

通電時間: 3分

プラズマ放電焼結によって得られた焼結体を大気雰囲気にて700°C、6時間熱処理し、多孔質炭化ケイ素焼結体が得られた。

【0013】実施例2

実施例1において、混合割合をSiC/C=70/30(容量%)に変えた以外は、実施例1と同様に実施した。

* 【0014】実施例3

実施例1において、混合割合をSiC/C=50/50(容量%)に変えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0015】実施例4

実施例1において、混合割合をSiC/C=30/70(容量%)に変えた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0016】比較例1

- 10 実施例1で用いた炭化ケイ素粉末98.8重量部、ホウ素0.2重量部及びカーボンブラック(平均粒径200Å)1重量部からなる混合粉末と実施例1のカーボンブラックとを混合粉末/カーボンブラック=90/10の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、成形体を製造した。得られた成形体は、下記の条件でホットプレス(HP)焼結を行った。

HP焼結条件

焼結雰囲気: アルゴンガス中

焼結温度: 2,100°C, 焼結圧力: 300kgf/cm²

- 20 焼結温度での保持時間: 30分
得られた焼結体を実施例1と同様に熱処理し、多孔質焼結体が得られた。

【0017】比較例2

比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=70/30に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。

【0018】比較例3

- 30 比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=50/50に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。

【0019】比較例4

比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=30/70に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。しかし、炭化ケイ素粉末の内部発熱が不足し、多孔質焼結体を得ることができなかつた。実施例1～4及び比較例1～4で得られた多孔質焼結体については、空隙率、気孔径及び熱伝導率を測定した。その結果を第1表に示す。なお、空隙率、気孔径及び熱伝導率の測定は、次にしたがつた。

1) 空隙率

ノギスにより測定した体積と重量の測定値より算出した。

2) 気孔径

水銀ポロシメーターにより測定した。

3) 热伝導率

JIS R-1611に準拠して測定した。

【0020】

【表1】

第 1 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 (μm)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 1	90/10	プラズマ法	9.7	0.82	260
実施例 2	70/30	"	29.7	0.85	190
実施例 3	50/50	"	49.0	0.81	145
実施例 4	30/70	"	72.0	0.84	85
比較例 1	90/10	H P 法	10.2	0.80	90
比較例 2	70/30	"	30.3	0.83	62
比較例 3	50/50	"	51.2	0.79	10
比較例 4	30/70	"	-	-	-

実施例 SiC : 炭化ケイ素粉末

比較例 SiC : 炭化ケイ素粉末 + ポロン

【0021】実施例 5

市販の α 型炭化ケイ素ウイスカー [SiC (w) : ウイスカー径0.8~1.1 μm, アスペクト比6.5~8.0] とグラファイト微粉末 (C : 平均粒径40 μm) とをSiC (w)/C = 50/50の割合で混合し、湿式ボールミルの処理時間を2時間とした以外は、実施例1と同様に実施し、多孔質炭化ケイ素焼結体が得られた。

【0022】比較例 5

*セラミックス製の多孔質コーディエライトハニカム多孔体を比較品とした。実施例5の多孔質焼結体と比較例5のハニカム多孔体については、空隙率、気孔径及び圧縮強度を測定した。その結果を第2表に示す。なお、圧縮強度の測定は、JIS R-1608に従った。

【0023】

30 【表2】

*

第 2 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 (μm)	圧縮強度 (kg/cm ²)
実施例 5	50/50	プラズマ法	52.0	38	300
比較例 5	-	-	55.0	35	100

実施例 SiC : 炭化ケイ素ウイスカー

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、炭化ケイ素及びカーボン粒子からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって得られる炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することによって、強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率よく得ることができる。したがって、本発明の製造方法で得られる多孔質炭化ケイ素焼結体は、自動車の排ガスフィルター、触媒担体あるいは溶融金属用フィルター等の素材として、有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

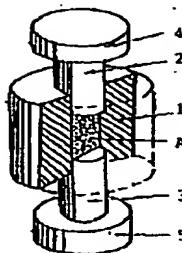
【図1】 本発明の製造方法において、プラズマ放電焼結を行う反応器の一例を示すPAS装置の略図である。

【符号の説明】

- 1 : カーボンダイス
2 : 上段パンチ
3 : 下段パンチ

- * 4 : 上段電極
5 : 下段電極
* A : 原料

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年8月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。詳しくは、炭化ケイ素部位の組織が緻密で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法に関するものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、上記の状況に鑑み、炭化ケイ素部位の組織が緻密で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法について、鋭意研究を重ねた。その結果、カーボン粒子を含ませ、プラズマ放電焼結によって得られる炭化ケイ素焼結体を熱処理することによって、焼結助剤を用いることなく、製造工程を簡略化して、目的とする多孔質炭化ケイ素焼結体が効率的に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、

(A) 炭化ケイ素20～90容量%及び(B) カーボン粒子80～10容量%からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、次いで、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法を提

供するものである。

【手続補正3】

20 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】本発明において、多孔質炭化ケイ素焼結体を製造するにあたり、原料としては、(A) 成分の炭化ケイ素及び(B) カーボン粒子からなる混合物が用いられる。ここで、(A) 成分の炭化ケイ素は、 α 型あるいは β 型のいずれであってもよい。また、これらの炭化ケイ素の形状は、粉末状またはウイスカー状である。炭化ケイ素として、粉末を用いる場合、通常、粒径0.5～100 μm 、特に0.7～10 μm の炭化ケイ素粉末が好適である。また、ウイスカーを用いる場合、通常、径0.1～3 μm 、アスペクト比5～30の炭化ケイ素ウイスカーが好適である。一方、(B) 成分のカーボン粒子は、様々なものがある。例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック、グラファイト粉末あるいはコークス微粉などが挙げられる。これらカーボン粒子の粒径は、通常0.01～100 μm であるが、所望される多孔質焼結体によつて、それぞれに適した粒径のものを選定すればよい。この(B) 成分のカーボン粒子は、(A) 成分の炭化ケイ素と混合し原料として用いられるが、プラズマ放電焼結によって得られる焼結体を熱処理する際、燃焼、焼失し、焼結体中に気孔部を形成する機能を果たし、多孔質焼結体を得ることができるのである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】この共粉碎・混合は、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機等の混合と粉碎を同時に使う手段によって行うことができる。これらの手段のなかでは、ボールミル、特に、落下式でなく遊星型強力ボールミルを使用することが好ましい。また、混合時の状態は、乾式あるいは湿式のいずれでもよく、例えば、湿式で行う場合には、混合助剤としては、エタノールやブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ケトンなどの各種の溶媒やカルボン酸などを用いて行うことができる。これらの混合助剤は、通常、1～5ミリリットル／g-パウダーの割合で用いられる。上記共粉碎・混合の混合力や混合時間は、粉碎・混合後の粉末原料の平均粒径が0.1～50μm、好ましくは0.1～10μm程度となるように設定することが望ましい。この共粉碎・混合は、通常、1～20mmφのボールを50～300個を用い、200～1,600rpm、10分～100時間で行われる。この共粉碎・混合操作は、(A)成分として、炭化ケイ素粉末及び(B)成分として、カーボン粒子からなる混合物にも適用することができ、気孔径が小さく、かつ気孔分布の均一な多孔質焼結体を得るのに効果的である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】次いで、本発明の製造方法では、前記のようにして成形して得られる成形体をプラズマ放電焼結することによって炭化ケイ素焼結体を製造する。なお、本発明においては、上記の成形工程を経ることなく、前記成分(A)及び(B)からなる混合物をプラズマ放電焼結用の型内に装入し、プラズマ放電焼結し、炭化ケイ素焼結体を製造することもできる。この場合、成形工程を省略することができるので、成形の手間を省け、プラズマ放電焼結処理によって成形と焼結を同時にを行い、より効率的に炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】このプラズマ放電焼結処理は、前記の成形体もしくは成分(A)及び(B)からなる混合物をプラズマ放電焼結用型に装入し、加圧下、還元性雰囲気の水素ガスや不活性ガス中、例えば、アルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の雰囲気下あるいは真空中で行われる。その焼結温度は、所望される焼結体により適宜選択されるが、通常は1,600～2,300℃、好ましくは1,800～2,000℃の範囲をピーク温度として選定される。かかる焼結ピーク温度に到達した後、該温度に

所定時間保持して、反応器内で焼結することにより、炭化ケイ素焼結体を得ることができる。そして、焼結にあたって、圧力は、50～500kgf/cm²、好ましくは、200～400kgf/cm²で焼結される。このプラズマ放電焼結処理では、電極を粉体に接触させ、粒子間の放電を利用して、従来のホットプレス法に比べて焼結時間を短縮することができ、大体3～10分間程度で効率よく、品質に優れた炭化ケイ素焼結体を得ることができる。このようなプラズマ放電焼結は、電気エネルギーによって、炭化ケイ素の表面エネルギーが高められることによって、焼結助剤なしで、かつ従来法(2,000～2,200℃)に比べて低い温度(1,900℃)で炭化ケイ素を焼結することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明では、前記のように成形体もしくは(A)成分の酸化ケイ素及び(B)成分の混合物をプラズマ放電焼結用型に装入し、プラズマ放電焼結するが、該型としては、例えば、図1に示すようなPAS(Plasma Activated Sintering)装置やSPS(Spark Plasma Sintering)装置を用いることができる。上記のPAS装置やSPS装置では、装置を構成する超硬又はカーボンダイスに、成形体あるいは(A)及び(B)の混合物を装入し、プラズマ放電焼結することによって短時間で効率よく炭化ケイ素焼結体を製造することができる。このようにプラズマ放電焼結することによって、焼結時間は、10分前後と、従来法に比べて焼結時間を大幅に短縮することができ、生産性を向上させることができ、効率よく炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】比較例4

比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=30/70に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。しかし、炭化ケイ素粉末の内部発熱が不足し、多孔質焼結体を得ることができなかつた。実施例1～4及び比較例1～3で得られた多孔質焼結体については、空隙率、気孔径及び熱伝導率を測定した。その結果を第1表に示す。なお、空隙率、気孔径及び熱伝導率の測定は、次にしたがつた。

1) 空隙率

ノギスにより測定した体積と重量の測定値より算出した。

2) 気孔径

水銀ポロシメーターにより測定した。

3) 热伝導率

JIS R-1611に準拠して測定した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【表1】

第 1 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 (μm)	熱伝導率 (W/mK)
実施例 1	90/10	プラズマ法	9.7	0.82	260
実施例 2	70/30	"	29.7	0.85	190
実施例 3	50/50	"	49.0	0.81	145
実施例 4	30/70	"	72.0	0.84	85
比較例 1	90/10	H P 法	10.2	0.80	90
比較例 2	70/30	"	30.3	0.83	62
比較例 3	50/50	"	51.2	0.79	10
比較例 4	30/70	"	-	-	-

実施例1～4及び比較例4のSiC：炭化ケイ素粉末

比較例1～3のSiC：炭化ケイ素粉末+ボロン

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】比較例5

市販の多孔質コーディエライトハニカム多孔体を比較品とした。実施例5の多孔質焼結体と比較例5のハニカム多孔体については、空隙率、気孔径及び圧縮強度を測定

した。その結果を第2表に示す。なお、圧縮強度の測定は、JIS R-1608に従った。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】 本発明の製造方法において、プラズマ放電焼結を行う型の一例を示すPAS装置の略図である。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11320394 A

(43) Date of publication of application: 24 . 11 . 99

(51) Int. Cl

B24B 37/04
H01L 21/304

(21) Application number: 10179262

(71) Applicant: IBIDEN CO LTD

(22) Date of filing: 25 . 06 . 98

(72) Inventor: OKUDA YUJI
MISHIMA TOKUJI
ISHIKAWA SHIGEJI
JINBO NAOYUKI

(30) Priority: 12 . 03 . 98 JP 10 61052

(54) WAFER HOLDING PLATE FOR WAFER
POLISHING DEVICE AND ITS MANUFACTURE,
AND POLISHING METHOD FOR
SEMICONDUCTOR WAFER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a wafer holding plate for a wafer polishing device to be excellent in heat resistance, thermal impact resistance and cope with the increase of a wafer bore, improvement of precision, and enhancement of quality.

SOLUTION: This wafer holding plate 6 constitutes a wafer polishing device 1 togetherwith a table 2. This plate 6 holds a semiconductor wafer 5 at a holding surface 6a itself so that the semiconductor 5 is brought into slide contact with the polishing surface 2a of the table 2. This plate 6 is a dense substance made of a silicon carbide sintered substance having density of 2.7 g/cm³ or more and thermal conductivity is 30 d/mK or more.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

